

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-302721
 (43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl. C08F 8/38
 C08F259/08
 H01B 1/06
 H01M 8/02
 H01M 8/10

(21)Application number : 2000-121892

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC
 AISIN SEIKI CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.2000

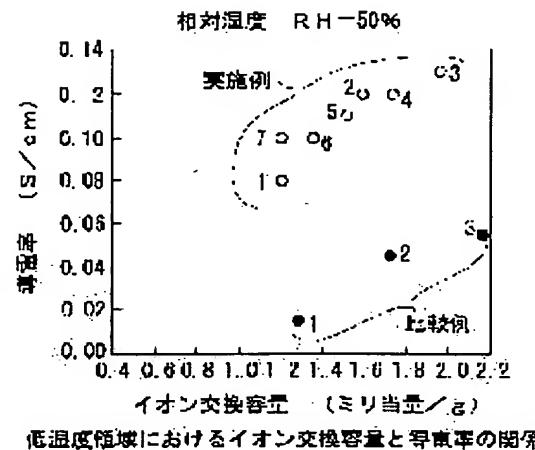
(72)Inventor : KAWAKADO MASAYA
 MORIMOTO TOMO
 HASEGAWA NAOKI
 KAMIYA ATSUSHI
 YAMADA CHIAKI
 KATO MITSUAKI
 AKAKABE MICHIO

(54) HIGHLY PROTON-CONDUCTIVE ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a highly proton-conductive electrolyte having high ion exchange capacity and a sufficient degree of dissociation in a low-humidity environment while exhibiting practical strength.

SOLUTION: A superacid group is incorporated into a hydrocarbyl polymer in an amount of at least 1.20 milliequivalent/g in terms of the ion exchange capacity. As the superacid group, is preferably employed a fluorine-containing sulfonic acid group or a fluorine-containing sulfonimide group having a structure consisting of a sulfonic or sulfonimide group having an adjacent electron-withdrawing fluorocarbon. Further, as the hydrocarbyl polymer, is preferably employed a graft copolymer comprising a C-F bond-containing main chain and a side chain grafted thereto.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS**[Claim(s)]**

[Claim 1] The high proton conductivity electrolyte characterized by consisting of a hydrocarbon system macromolecule and a super-strong acid radical, and introducing said super-strong acid radical more than 1.20 milliequivalent / g with ion exchange capacity.

[Claim 2] The high proton conductivity electrolyte according to claim 1 characterized by said super-strong acid radical being a fluorine system sulfonic group or a fluorine system sulfone imide radical.

[Claim 3] The high proton conductivity electrolyte according to claim 1 or 2 characterized by being the graft copolymer with which said hydrocarbon system giant molecule carried out the graft of the polystyrene to the principal chain including C-F association as a side chain.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the high proton conductivity electrolyte used for electrolytes, such as a fuel cell, water electrolysis, brine electrolysis, an oxygen enricher, a humidity sensor, and a gas sensor, in more detail about a high proton conductivity electrolyte.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the solid-state polyelectrolyte is known as a proton conductivity electrolyte. Since this solid-state polyelectrolyte has ion exchange groups, such as a sulfonic group and a carboxylic-acid radical, in the joining chain of solid-state polymeric materials, and this ion exchange group combines with specific ion firmly or it has the property which penetrates a cation or an anion alternatively, it is fabricated a particle, fiber, or in the shape of film, and is used for various kinds of applications, such as electrodialysis, a diffusion dialysis, and a cell diaphragm.

[0003] Under these circumstances, the solid-state polyelectrolyte film which fabricated for example, the solid-state polyelectrolyte in the shape of film is used for a polymer electrolyte fuel cell, a water electrolysis cel, etc. Especially, it is observed as a clean and efficient source of power from the energy conversion efficiency of a polymer electrolyte fuel cell being high, and hardly taking out harmful matter.

[0004] Although various ion exchange membranes, such as phenolsulfonic acid film, polystyrene sulfonate film, and poly trifluoro styrene sulfonic-acid film, have been examined as such solid-state polyelectrolyte film, the perfluoro system electrolyte membrane mainly represented with current by Nafion (a trademark, Du Pont make) is used.

[0005] Although the configuration is maintained with the perfluoro alkylene chain, since a bridge is not constructed over the perfluoro system electrolyte membrane, the ion exchange group in the side-chain section has a comparatively large degree of freedom, and forms the condition that a strong, hydrophobic principal chain part and a hydrophobic, strong hydrophilic radical originally lived together, in the condition of having ionized. Since chemical stability is very highly excellent in endurance, the object for prizes of the perfluoro system electrolyte membrane which has such structure is carried out as an electrolyte membrane used under a severe condition.

[0006] Moreover, in order to have a property more than a perfluoro system electrolyte membrane and an EQC and to obtain the solid-state polyelectrolyte film which can moreover be manufactured by low cost, various attempts are made from the former. For example, after irradiating a radiation and carrying out the graft of the styrene etc. to a hydrocarbon system giant molecule including C-F association, the sulfonated polystyrene system sulfonic acid type graft film is proposed by JP,9-102322,A.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, when application to the electric vehicle of a polymer electrolyte fuel cell is considered, in order to attain miniaturization of a cooling system, improvement in the CO-proof nature of an electrode catalyst, and efficient-ization, to make operating temperature of a fuel cell system into 100 degrees C or more is desired. Since the vapor pressure of water becomes high, if internal pressure of a cell is made into realistic level in such a hot case, ambient atmosphere relative humidity needs to fall and an electrolyte membrane needs to have sufficient proton conductivity in a damp environment.

[0008] Moreover, in order to avoid the problem of simplification and freezing of a winter season of a system, there is a demand of wanting to lose the humidification from the outside by pure water, but since it must stop having to maintain the ambient atmosphere inside a fuel cell at a damp or wet condition only with generation water when humidification is lost, it becomes a damp environment similarly.

[0009] However, generally a polymer electrolyte fuel cell is usually operated below 100 degrees C. The

perfluoro system electrolyte membrane with which this is represented by Nafion is because it comes to have proton conductivity by carrying out water. Therefore, membranous water content (water content per desiccation film weight) is a very important factor, in order to discover proton conductivity, the film must be held to sufficient moisture state and moisture management is needed. So, although humidification to reactant gas must usually be performed at the time of cell actuation, humidifying to the film does not become enough [an elevated temperature 100 degrees C or more], but the problem that proton conductivity falls arises.

[0010] Moreover, if it makes the amount of installation of the sulfonic group which is a proton conductivity functional group increase and it is going to raise ion exchange capacity, in order that it may secure the conductivity in an elevated-temperature damp environment, since a perfluoro system electrolyte membrane is the random copolymer of a fluorine system sulfonic-acid monomer and tetrafluoroethylene and is the non-structure of cross linkage, in order that membranous swelling may become large too much or may solubilize it in water, it also produces the problem that ion exchange capacity cannot be raised 1.1 milliequivalent / more than g, maintaining practical strength.

[0011] And above 120 degrees C which it is near the glass transition temperature, the molecular motion in the film becomes easy, structure changes, and a problem arises again also in the use as an electrolyte membrane over high temperature and long period of time -- the film carries out a creep.

[0012] And in addition to the further above-mentioned problem, a perfluoro system electrolyte membrane is difficult to manufacture, and has the fault of being very expensive. Therefore, a perfluoro system electrolyte membrane is used for special applications, such as a polymer electrolyte fuel cell the object for space, or military, and the polymer electrolyte fuel cell as a source of low-pollution power for automobiles etc. has become what has the difficult application to a noncommercial use.

[0013] Thus, in perfluoro system electrolyte membranes, such as Nafion, sufficient conductivity in the film reinforcement or the elevated-temperature damp environment in an elevated temperature is not securable, fuel cell operation by no elevated-temperature humidifying is difficult, and, moreover, the problem of a raise in cost is not avoided.

[0014] After irradiating a radiation and carrying out the graft of the styrene etc. to the hydrocarbon system giant molecule which, on the other hand, includes C-F association currently indicated by JP,9-102322,A, in the case of the sulfonated polystyrene system sulfonic acid type graft film, compared with perfluoro system electrolyte membranes, such as Nafion, it is cheap, and it is possible to make ion exchange capacity very high with more than 2.0 milliequivalent / g, maintaining practical strength, and high proton conductivity is demonstrated by the high-humidity environment 100 degrees C or less.

[0015] However, in elevated-temperature damp environments, such as fuel cell actuation on elevated-temperature the conditions of not humidifying, since the degree of dissociation of the benzenesulfonic acid (electric dissociation exponent=-0.6) which is an acid is low, the concentration of a proton falls with decline in water content, the problem that conductivity will fall arises, and fuel cell operation by no elevated-temperature humidifying is difficult similarly.

[0016] As mentioned above, although implementation of the electrolyte which discovers conductivity sufficient in the bottom of a damp environment became a very important technical problem in order to realize the fuel cell system which is stabilized under such an elevated temperature or the conditions of no humidifying, and can operate, it was compatible in the high degree of dissociation in high ion exchange capacity and a high damp environment, having practical reinforcement, and the electrolyte which has proton conductivity sufficient also in an elevated-temperature damp environment did not exist until now.

[0017] The technical problem which is going to solve this invention is to offer a high proton conductivity electrolyte with sufficient degree of dissociation in high ion exchange capacity and a high damp environment, there being no above-mentioned problem and having practical reinforcement.

[0018]

[Means for Solving the Problem] The high proton conductivity electrolyte built over this invention in order to solve this technical problem consists of a hydrocarbon system macromolecule and a super-strong acid radical, and makes it a summary to introduce said super-strong acid radical more than 1.20 milliequivalent / g with ion exchange capacity.

[0019] It is desirable to use for a hydrocarbon system macromolecule the graft copolymer which carried out the graft of the side chain to the principal chain including C-F association here. Moreover, it is desirable to use the fluorine system sulfonic group or fluorine system sulfone imide radical which has the structure with which the fluorination carbon of electronic suction nature adjoined the sulfonic group or the imide radical for the super-strong acid radical to introduce.

[0020] Since the ion exchange group to introduce is a super-strong acid radical, also under an elevated-

temperature damp environment, compared with other acid radicals, the high proton conductivity electrolyte concerning this invention has the high degree of dissociation of a proton, and can acquire sufficient conductivity. Moreover, when the graft copolymer which carried out the graft of the side chain to the principal chain which includes C-F association as a hydrocarbon system macromolecule is used, compared with a perfluoro system electrolyte membrane, there is no problem of the solubilization to membranous swelling and water, it becomes the film with sufficient reinforcement, and ion exchange capacity can be raised by low cost. Moreover, high conductivity is discovered according to the synergistic effect of a super-strong acid radical and high ion exchange capacity.

[0021] Therefore, when this is used for a polymer electrolyte fuel cell, it becomes possible to be stabilized under an elevated temperature or a damp ambient atmosphere without a humidifier, and to operate a fuel cell system.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of implementation of invention is explained to a detail. The high proton conductivity electrolyte concerning this invention consists of a hydrocarbon system macromolecule and a super-strong acid radical, and it comes to introduce said super-strong acid radical with ion exchange capacity more than 1.20 milliequivalent / g.

[0023] Here, as for a super-strong acid radical, what has the high degree of dissociation of a proton is said to the bottom of a damp environment. In especially the so-called electric dissociation exponent, -1.0 or less thing is desirable. The fluorine system sulfonic group or fluorine system sulfone imide radical which specifically has the structure with which the fluorination carbon of electronic suction nature adjoined the sulfonic group or the imide radical is desirable. And more specifically, what is expressed with the chemical structure type of following ** 1 to ** 3 is desirable.

[0024]

[Formula 1] - CF₂ n-SO₃H (n= 1 or more)

[0025]

[Formula 2] - C(CF₃) (OH)-CF₂-SO₃H[0026]

[Formula 3] - CF₂ n-SO₂-NH-SO₂-(CF₂) m-CF₃ (n= 1 [or more] and m= 0 or more)

[0027] Moreover, one kind of super-strong acid radical of these may be introduced into the hydrocarbon system macromolecule, and two or more sorts of super-strong acid radicals may be introduced into it. In addition, it is not limited [die length / of the chain of a super-strong acid radical] especially.

[0028] Such a super-strong acid radical shows a high proton degree of dissociation under a damp environment. This is because the hydrogen atom which the electron contributed to association of the hydrogen atom in a sulfonic group or an imide radical drew near and moved to the fluorine atom of the high fluorination carbon of electronic suction nature, and has been combined with the sulfonic group or the imide radical becomes that it is easy to be emitted as a proton by making the fluorination carbon of electronic suction nature adjoin a sulfonic group and an imide radical.

[0029] Moreover, in order that the minimum of the ion exchange capacity of the super-strong acid radical introduced into a hydrocarbon system macromolecule may obtain high conductivity, it is 1.20 milliequivalent /g, and high conductivity is obtained, so that ion exchange capacity becomes large. However, since maintenance of practical film reinforcement will become difficult and the film deformation by humidity and desiccation will serve as size if ion exchange capacity becomes superfluous, it is not desirable. Below 5 milliequivalent / g are desirable still more desirable, and, specifically, below 3 milliequivalent / g are desirable.

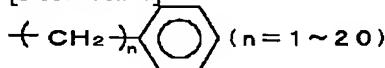
[0030] Next, a hydrocarbon system macromolecule is used for the high proton conductivity electrolyte concerning this invention as a base ingredient which introduces a super-strong acid radical. Here, a hydrocarbon system macromolecule means that by which C-H coupling is included in either of the macromolecule chains, and the high molecular compound with which a part of C-H coupling was permuted by C-F association is also contained. (However, the perfluoro macromolecule with which all C-H coupling is permuted by C-F association is removed) . Such a macromolecule chain of a hydrocarbon system macromolecule may have the shape of a straight chain, and a side chain.

[0031] And it is desirable that it is the graft copolymer with which the hydrocarbon system macromolecule carried out the graft of the side chain to the principal chain including C-F association preferably.

[0032] As such a hydrocarbon system giant molecule, polystyrene-graft-ethylene tetrafluoroethylene copolymer, polystyrene-graft-polytetrafluoroethylene, and polystyrene-graft-polyvinylidene fluoride, a polystyrene-graft-hexafluoropropylene tetrafluoroethylene copolymer, polystyrene-graft-polyethylene, etc. are mentioned as an example.

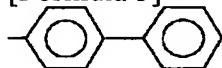
[0033] Instead of styrene, as a monomer which carries out a graft, of course, easily Next ** 4-6 which can introduce a super-strong acid radical, CX₁X₂=CX₃- (functional group as which X₁, X₂, and X₃ are chosen from a halogen, H, alkyl, phenyl, etc.), etc., CH₂=CH- in which a polymerization is possible, CH₂=C(CH₃)-CO-, CH₂=CH-CO-, [0034] which may be the combination of arbitration, such as CH₂=CH-COO-, CH₂=CH-CO-NH-, CF₂=CF-, and CX₁X₂=CX₃- (functional group as which X₁, X₂, and X₃ are chosen from a halogen, H, alkyl, phenyl, etc.)

[Formula 4]



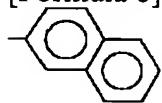
[0035]

[Formula 5]



[0036]

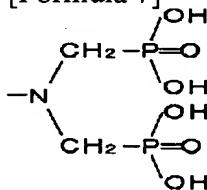
[Formula 6]



[0037] Moreover, you may be the copolymer of alpha monomer, respectively and may be combination with the monomer which cannot introduce a super-strong acid radical further. Of course, the graft of the monomer which introduced the super-strong acid radical beforehand may be carried out. Moreover, when oxidation resistance etc. is required strongly, the thing containing a part of metal ion chelated functional groups, such as a phosphonic acid radical and next ** 7, is suitable.

[0038]

[Formula 7]



[0039] Since polystyrene has the benzene ring in the chemical structure, installation of a super-strong acid radical becomes easy, and the graft copolymer which carried out the graft of the polystyrene to the principal chain including C-F association especially can be used especially suitably.

[0040] In addition, the amount of the side chain which carries out a graft should just adjust the optimal amount suitably so that the ion exchange capacity of the super-strong acid radical to introduce may become the optimal value, corresponding to the class.

[0041] Since the ion exchange group to introduce is a super-strong acid radical, under a high-humidity environment, of course, compared with other acid radicals, the high proton conductivity electrolyte concerning this invention has the high degree of dissociation of a proton, and can secure sufficient conductivity in the bottom of an elevated-temperature damp environment.

[0042] Moreover, when the graft copolymer which carried out the graft of the side chain to the principal chain including C-F association as a hydrocarbon system macromolecule is used, electrolytic reinforcement is fully maintained by existence of the crystalline high trunk domain of a principal chain, and it becomes possible to raise ion exchange capacity, there being no problem of membranous swelling becoming large too much by low cost more, or solubilizing in water, and maintaining practical reinforcement compared with a perfluoro system electrolyte membrane. Moreover, high conductivity is discovered according to the synergistic effect of a super-strong acid radical and high ion exchange capacity.

[0043] Thus, since it excels in reinforcement and the conductivity under an elevated-temperature low humidity environment when the high proton conductivity electrolyte obtained is used as solid-state polyelectrolyte film of a polymer electrolyte fuel cell, the improvement in system operating temperature and humidifier less become possible. Consequently, miniaturization of a fuel cell system, improvement in the CO-proof nature of an electrode catalyst, anti-freeze-proof-ization, etc. can be realized now.

[0044]

[Example] This invention introduces a super-strong acid radical with a high degree of dissociation into the hydrocarbon system macromolecule which has high ion exchange capacity also in a damp environment, having practical strength in order to give conductivity sufficient in the bottom of a damp environment. The suitable example of this invention is explained with reference to a table and a drawing below at a detail.

[0045] (Example 1)

(Composition of the base graft film) First according to the following procedures, the base graft film was produced. That is, as it is, it started in the square configuration of 50mmx50mm, using the ethylene-tetrafluoroethylene copolymer film (ETFE film) with a thickness of 17 micrometers as a poly membrane including C-F association which carries out a graft, and after putting the film into the thin plastic bag and sealing it in argon atmosphere, the electron ray of 5kGy was irradiated. Subsequently, after putting in the styrene monomer and the ETFE film which carried out electron beam irradiation which carried out vacuum distillation and sealing in the separable flask which attached the method cock of three, bubbling of the nitrogen was introduced and carried out and degassing of dissolved oxygen was performed. Then, it was immersed in the 60-degree C water bath, and the polystyrene graft chain was introduced by making it react for 10 hours. Thus, chloroform washed the obtained film twice and it was immersed into still a lot of chloroform, and extract removal was carried out, the vacuum drying of the non-graft component (an unreacted monomer and gay polystyrene) was carried out, and the base graft film was obtained. A styrene monomer is shown in the ETFE film and ** 9, and the structure expression of the base graft film is shown in ** 8 at ** 10.

[0046]

[Formula 8]



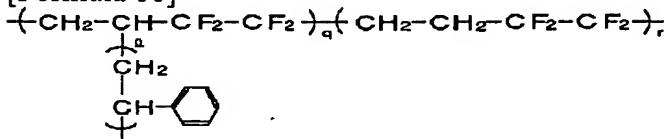
[0047]

[Formula 9]



[0048]

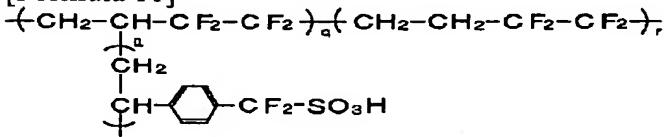
[Formula 10]



[0049] (Installation of a super-strong acid radical) The chloro methyl group was introduced into the styrene ring in the film by immersing the base graft film obtained next at a room temperature in the solution of a carbon disulfide, chloromethyl methyl ether, and a zinc chloride, and agitating a solution for 72 hours. Then, the obtained film performed washing and desiccation by ethanol. After having carried out ring current processing, sulfonate-izing this film with the acetone / water (5:3) mixed solvent containing Na₂SO₃ of the equivalent and making it react at 60 degrees C in the sulfolane / acetonitrile mixed solvent of POCl₃ further, it processed in 2 of the neopentyl alcohol of the amount of 1.1 times, and the amount of 1.15 times, 6-Lutidine, and THF, and alkyl esterification was performed. It was immersed into t-butyl lithium liquid at -78 degrees C here, and NFSi of an amount was added 1.2 times and it fluorinated. Finally it returned and hydrolyzed in LiBr / butanone solution of the amount of 1.1 times, it was immersed into 6-N hydrochloric acid, and the fluorine system sulfonation graft film was compounded. This super-strong acid film is made into an example 1, and that structure expression is shown in ** 11 (** 11 is also the structure expression of the example 2 mentioned later, an example 3, and the example 4 of a comparison).

[0050]

[Formula 11]



[0051] (Measurement of ion exchange capacity) Next, ion exchange capacity was measured. That is, the vacuum drying of the super-strong acid film of the example 1 acquired by the above-mentioned technique was carried out at 100 degrees C overnight, and membranous dry weight was measured. Subsequently, 2Ns It was immersed for about 10 minutes at 50 degrees C into the NaCl water solution. Then, it is 0.1Ns about the amount of hydrogen ions emitted into the NaCl water solution. The neutralization titration was carried out using the NaOH water solution, and membranous ion exchange capacity was calculated by the following several 1 formulas.

[0052]

[Equation 1] Ion-exchange-capacity, equivalent /[g] = $0.1 \times [0.1\text{NNaOH water-solution [which neutralization took]}, \text{and } 1]/[\text{membranous dry weight and g}]$

[0053] (Measurement of conductivity) Next, conductivity was measured. That is, the membrane resistance of the super-strong acid film of an example 1 was measured by 2 terminal alternating current (1kHz) under 100-degree-C humidity control. Here, measurement was performed in order by the side of [a low humidity side to] high humidity (relative humidity RH=50%→100% order), and the value after holding from 30 minutes for 1 hour or more was recorded until it was stabilized with the monograph affair. And conductivity was computed by the following several 2 formulas. Here, the thing in the condition of having dried was used for the membranous dimension.

[0054]

[Equation 2] [Conductivity and S/cm] = $x[\text{electrical conduction cross-section and cm}^2]/[\text{inter-electrode distance and cm}]$

[0055] (Membranous practical strength evaluation) Next, the existence of the differential pressure leak of gas based on a tear and crack of the film at the time of an electrode / film zygote production performed practical strength evaluation of the super-strong acid film of an example 1. Here, the electrode (ELAT gas diffusion electrode made from E-TEK which applied and dried the ink which becomes a front face from platinum support carbon (0.4 mgPt/cm²) and the Nafion solution), and the electrolyte were put into the mold, and were joined with the hotpress (120 degrees C, 50kg/cm², 15 minutes). At this time, what sometimes leaks the thing of x and leak which was not by O and the repeat for what carried out differential pressure leak was evaluated as **.

[0056] (Fuel cell dry steady operation evaluation) Next, evaluation by fuel cell dry steady operation was performed. Namely, an electrode surface product = the stability of the electrical potential difference was investigated, maintaining the current density of 0.5 A/cm² on condition that [dry] the cel temperature of 80 degrees C, and two-poles room temperature humidification using the cel of 2 13cm.

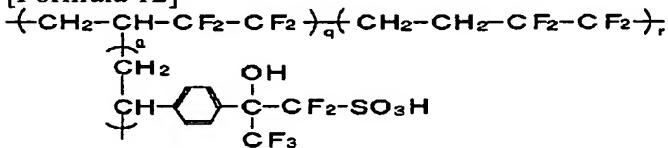
[0057] (Example 2) Except having set electronic quantity of radiation to 10kG(ies), according to the same procedure as an example 1, the fluorine system sulfonation graft film was compounded and the measurement and evaluation same about the super-strong acid film of the acquired example 2 as an example 1 were performed.

[0058] (Example 3) Except having set electronic quantity of radiation to 30kG(ies), according to the same procedure as an example 1, the fluorine system sulfonation graft film was compounded and the measurement and evaluation same about the super-strong acid film of the acquired example 3 as an example 1 were performed.

[0059] (Example 4) The fluorine system sulfonic group was introduced into the base graft film obtained at a process in the middle of an example 1 by the single step. That is, it was immersed for two days into the 2-keto pentafluoro propane sulfonic acid, and the base graft film expressed with ** 10 was formed into the fluorine system sulfonic acid. The obtained film dried by washing by ethanol. Thus, the compound super-strong acid film was made into the example 4, and the same measurement and evaluation as an example 1 were performed. The structure expression of this example 4 is shown in ** 12.

[0060]

[Formula 12]

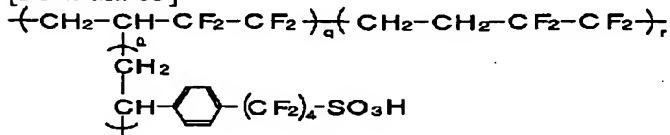


[0061] (Example 5) The fluorine system sulfonic group was introduced into the base graft film obtained at a process in the middle of an example 1. That is, the octafluoro butyl sulfonic acid was formed by processing

the film which was immersed into polar solvents, such as an acetonitrile containing Na₂SO₄ and octafluoro BUTANJI iodide, and was obtained in the base graft film expressed with ** 10 with hydrogen peroxide solution, and processing in 6-N hydrochloric acid after that. The obtained film dried by washing by ethanol. Thus, the compound super-strong acid film was made into the example 5, and the same measurement and evaluation as an example 1 were performed. The structure expression of this example 5 is shown in ** 13.

[0062]

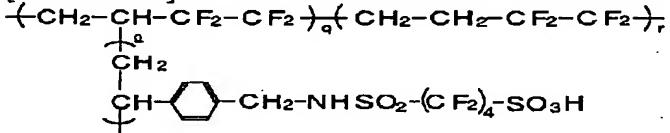
[Formula 13]



[0063] (Example 6) The fluorine system sulfone imide radical was introduced into the base graft film obtained at a process in the middle of an example 1. That is, after introducing a chloro methyl group into the styrene ring in the film by immersing the base graft film in the solution of a carbon disulfide, chloromethyl methyl ether, and a zinc chloride at a room temperature, and agitating a solution for 72 hours, it processed and amine-ized with ammonia. The perfluoro butane (FSO₂-(CF₂)₄-SO₂F) which has the both-ends sulfonyl fluoro RAIDO radical of an excessive amount was made to act on this amine-ized graft film, and the super-strong acid film was compounded. The obtained super-strong acid film was made into the example 6, and the same measurement and evaluation as an example 1 were performed. The structure expression of this example 6 is shown in ** 14.

[0064]

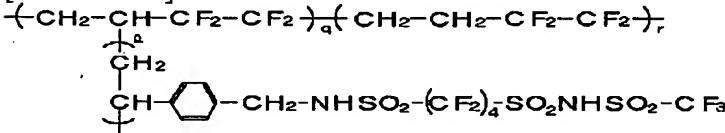
[Formula 14]



[0065] (Example 7) The imide compound (FSO₂-(CF₂)₄-SO₂-NH-SO₂-CF₃) which has the end sulfonyl fluoro RAIDO radical of an excessive amount was made to act on the amine-ized graft film obtained at a process in the middle of an example 6, and the super-strong acid film was compounded. The obtained super-strong acid film was made into the example 7, and the same measurement and evaluation as an example 1 were performed. The structure expression of this example 7 is shown in ** 15.

[0066]

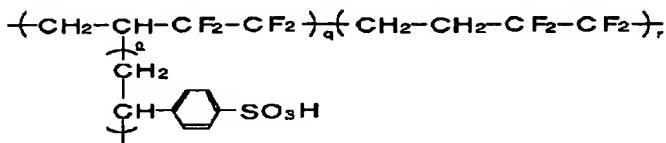
[Formula 15]



[0067] (Examples 1-3 of a comparison) The base graft film obtained at a process in the middle of examples 1-3, i.e., the base graft film which carried out 30kGy exposure of the electron ray 10 kGy 5 kGies, respectively, was put in into the separable flask, and 1, 1, 2, and 2-tetrachloroethane (TCE) 150ml was added. Then, it held at 90 degrees C with the room temperature for about 4 hours for 1 hour, adding and agitating the TCE (100ml) solution of 50ml of chlorosulfonic acids. Each obtained base graft film was immersed in order of (1) TCE and (2) deionized water, (3) ethanol (in order to remove Survival TCE), and (4) deionized water, and was washed. Next, in 2N KOH water solutions, 80-85 degrees C was washed by deionized water, after carrying out immersion processing for about 30 minutes. One more N 75-95 degrees C was immersed in H₂SO₄ water solution for about 30 minutes, and it washed enough by deionized water, and considered as the sulfonation film. Each obtained sulfonation film was made into the example 1 of a comparison, the example 2 of a comparison, and the example 3 of a comparison, and the same measurement and evaluation as an example 1 were performed. The structure expression of the examples 1-3 of these comparisons is shown in ** 16.

[0068]

[Formula 16]



[0069] (Example 4 of a comparison) Except having set electronic quantity of radiation at the time of base graft film composition to 1kGy, according to the same procedure as an example 1, the fluorine system sulfonation graft film was compounded, the obtained film was made into the example 4 of a comparison, and the same measurement and evaluation as an example 1 were performed.

[0070] (Example 5 of a comparison) tetrafluoroethylene and a sulfonyl full ora -- the id -- Nafion 111 which is the random-copolymer hydrolyzate of perfluoro vinyl ether which has a radical was made into the example 5 of a comparison, and the same measurement and evaluation as an example 1 were performed.

[0071] (Examples 6 and 7 of a comparison) Except that the example 5 of a comparison differed from ion exchange capacity, the same film as the example 5 of a comparison was made into the example 6 of a comparison, and the example 7 of a comparison, respectively, and the same measurement and evaluation as an example 1 were performed.

[0072] The test condition of each film and the chart about measurement / evaluation result which were produced as mentioned above are shown in Table 1. Moreover, the relation between ion exchange capacity [in / in drawing 1 R> 1 / a high humidity field (relative humidity RH=100%)] and conductivity and drawing 2 are drawings having shown the relation between the ion exchange capacity in a low humidity field (relative humidity RH=50%), and conductivity in contrast with the example of a comparison.

[0073]

[Table 1]

	酸基の種類	膜厚 (mm)	イオン 交換容量 (ミリ当量/g)	膜の 強度評価	導電率 (S/cm) RH=100%	導電率 (S/cm) RH=50%
実施例1	Ph-CF ₂ -SO ₃ H	0.023	1.2	○	0.18	0.08
実施例2	Ph-CF ₂ -SO ₃ H	0.029	1.59	○	0.29	0.12
実施例3	Ph-CF ₂ -SO ₃ H	0.029	1.96	○	0.36	0.13
実施例4	Ph-C(CF ₃)(OH)-CF ₂ -SO ₃ H	0.033	1.73	○	0.32	0.12
実施例5	Ph-(CF ₂) ₄ -SO ₃ H	0.035	1.51	○	0.27	0.11
実施例6	Ph-CH ₂ -NH-SO ₂ -(CF ₂) ₄ -SO ₃ H	0.038	1.35	○	0.24	0.1
実施例7	Ph-CH ₂ -NH-SO ₂ -(CF ₂) ₄ -SO ₂ -NH-SO ₂ -CF ₃	0.04	1.2	○	0.23	0.1
比較例1	Ph-SO ₃ H	0.023	1.28	○	0.13	0.015
比較例2	Ph-SO ₃ H	0.029	1.72	○	0.25	0.045
比較例3	Ph-SO ₃ H	0.033	2.17	○	0.31	0.054
比較例4	Ph-CF ₂ -SO ₃ H	0.021	0.98	○	0.15	0.048
比較例5	Rf-SO ₃ H	0.033	0.96	○	0.23	0.054
比較例6	Rf-SO ₃ H	0.029	1.05	△	0.25	0.074
比較例7	Rf-SO ₃ H	0.033	1.21	×	0.29	0.1

Ph はフェニレン基、Rf はパーフルオロアルキレン基を表す

[0074] Although the graft film of the examples 1-7 which introduced various super-strong acid radicals into the base graft film which carried out the graft of the polystyrene to the ethylene-tetrafluoroethylene copolymer film (ETFE film), and the examples 1-3 of a comparison which introduced the benzenesulfonic acid radical has ion exchange capacity higher than Table 1 For the high crystallinity of the ETFE principal chain, and phase separation structure, it has comparatively high film reinforcement and no problems of differential pressure leak of gas based on a membranous tear and a membranous crack were generated.

[0075] moreover, the graft film of the examples 1-3 of a comparison -- drawing 1 R> -- it can set to 1 and 2 -- being highly humid (relative humidity RH=100%) -- being damp (relative humidity RH=50%), since ion exchange capacity is as high as more than 1.2 milliequivalent / g if the conductivity which can be set is compared Although the conductivity at the time of highly humid was comparatively as high as 0.13 - 0.31 S/cm, the conductivity in the time of damp is 0.054 or less S/cm, and fell with 1 / 5 - 1/6 at the time of highly humid remarkably.

[0076] This is considered for the concentration of a proton to have fallen with decline in the water content in

the film, since the degree of dissociation of the benzenesulfonic acid whose graft film of the examples 1-3 of a comparison is an acid at the time of damp was low, and for conductivity to have fallen. For this reason, although steady operation was tried for the fuel cell using these film with the current density of dry conditions and 0.5 A/cm², it was difficult to maintain operation.

[0077] On the other hand, under the relative humidity RH=50% damp environment, the graft film which introduced the super-strong acid radical of examples 1-7 was able to have comparatively high conductivity, was able to show 0.08 - 0.13 S/cm, and was able to operate the fuel cell to stability under the dry condition so that drawing 2 might show.

[0078] This by having used the electrolyte membrane as the graft film which carried out the graft of the polystyrene to the ETFE principal chain Reinforcement is enough maintained by existence of a crystalline high trunk domain, and it adds to the ability of ion exchange capacity to have been made high. Since the introduced acid radicals are super-strong acid radicals, such as a fluorine system sulfonic group with which the fluorination carbon of electronic suction nature adjoined the sulfonic group and the imide radical, and a fluorine system sulfonic-acid imide radical, the degree of dissociation of a proton is high under a damp environment, and it is because conductivity became high.

[0079] Moreover, the class of introduced super-strong acid radical was the same, and when the examples 1-3 and the example 4 of a comparison from which ion exchange capacity differs were compared, since the example 4 of a comparison had little ion exchange capacity as 0.98 milliequivalent / g, the conductivity in a damp environment showed 0.048 S/cm and a low value. It turns out that what is necessary is just to adjust suitably the amount of the side chain which carries out a graft to a side chain so that the ion exchange capacity of the super-strong acid radical to introduce may become the optimal value from this.

[0080] On the other hand, although the perfluoro system electrolyte membrane of the examples 6 and 7 of a comparison has the super-strong acid radical, the membrane structure is a random copolymer, and since ion exchange capacity is high, crystallinity is falling. For this reason, as shown in Table 1, there is not sufficient film reinforcement and cross leak of gas occurred.

[0081] However, like the example 5 of a comparison, by making ion exchange capacity low, the film can high-intensity[high crystallization and]-ize, and can control generating of leak of gas now. In this case, since ion exchange capacity from the first was low, absolute conductivity was as low as 0.05 S/cm, and the conductivity in a damp environment was inadequate. For this reason, the fuel cell using these film was not able to be operated to stability, although steady operation was tried in dry conditions.

[0082] As for this invention, it is needless to say for alterations various in the range which is not limited to the above-mentioned example at all, and does not deviate from the meaning of this invention to be possible. For example, although the above-mentioned example showed the example which used the polystyrene-graft-ethylene tetrafluoroethylene copolymer as a hydrocarbon system giant molecule, the other thing is applicable as mentioned above.

[0083] Moreover, although the case of n= 4 was shown in examples 5 and 6 when it was n= 1 in ** 1 as a super-strong acid radical to introduce in the above-mentioned examples 1-3 and, other than this, it is alike and selectable suitably. Moreover, although the case of n= 4 and m= 0 was shown in ** 3 in the example 7, other than this, it is alike and selectable suitably.

[0084] Moreover, it cannot adjust suitably so that the ion exchange capacity of the super-strong acid radical to introduce may become 1.20 milliequivalent / more than g also about the amount of electron rays irradiated in case the graft of the side chain is carried out, and further, the creation approach of the high proton conductivity electrolyte of this invention etc. is not restricted to the above-mentioned example, and various kinds of technique is used.

[0085]

[Effect of the Invention] According to the high proton conductivity electrolyte of this invention, since the super-strong acid radical was used as an ion exchange group, also in a damp environment, the degree of dissociation of a proton is high and sufficient proton conductivity can be secured. Moreover, it is possible to make ion exchange capacity high, maintaining practical reinforcement by using the graft copolymer which carried out the graft of the polystyrene to the principal chain including C-F association as a hydrocarbon system giant molecule. Therefore, when this electrolyte is used suitable for the solid-state polyelectrolyte film of a polymer electrolyte fuel cell, it can be stabilized under a damp environment, and can generate electricity now, no humidifying and elevated-temperature actuation of a fuel cell, miniaturization by it, grant of freezing-proof nature, efficient-ization, etc. can be realized now, and the contribution to the industry of this invention is very large.

[Translation done.]

* NOTICES *

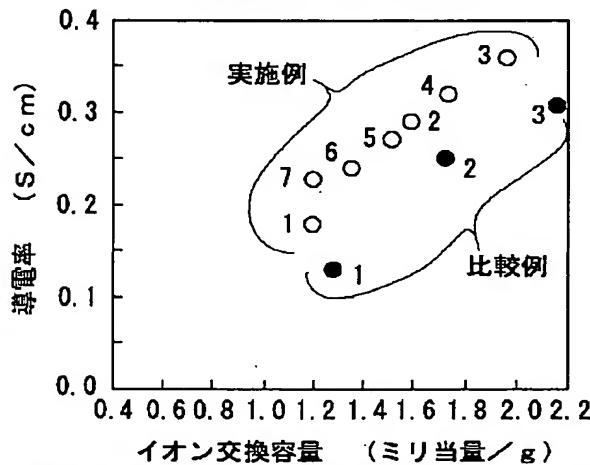
JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

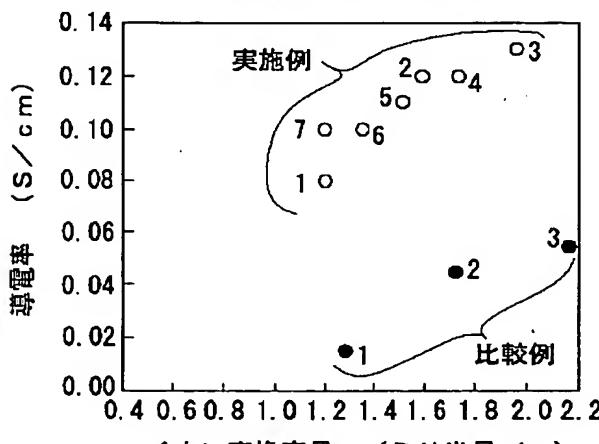
相対湿度 RH = 100%



高湿度領域におけるイオン交換容量と導電率の関係

[Drawing 2]

相対湿度 RH = 50%



低湿度領域におけるイオン交換容量と導電率の関係

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-302721
 (43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl. C08F 8/38
 C08F259/08
 H01B 1/06
 H01M 8/02
 H01M 8/10

(21)Application number : 2000-121892 (71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

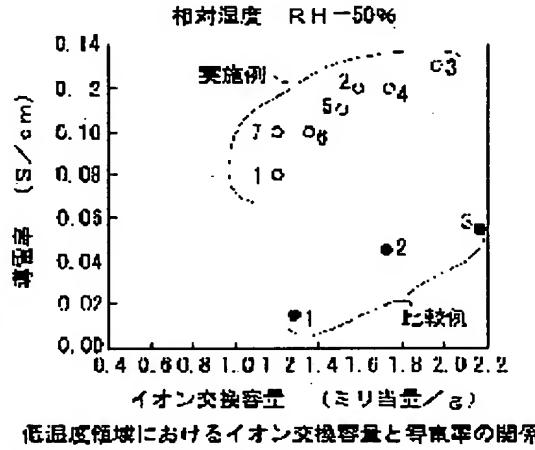
(22)Date of filing : 24.04.2000 (72)Inventor : KAWAKADO MASAYA
 MORIMOTO TOMO
 HASEGAWA NAOKI
 KAMIYA ATSUSHI
 YAMADA CHIAKI
 KATO MITSUAKI
 AKAKABE MICHIO

(54) HIGHLY PROTON-CONDUCTIVE ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a highly proton-conductive electrolyte having high ion exchange capacity and a sufficient degree of dissociation in a low-humidity environment while exhibiting practical strength.

SOLUTION: A superacid group is incorporated into a hydrocarbyl polymer in an amount of at least 1.20 milliequivalent/g in terms of the ion exchange capacity. As the superacid group, is preferably employed a fluorine-containing sulfonic acid group or a fluorine-containing sulfonimide group having a structure consisting of a sulfonic or sulfonimide group having an adjacent electron-withdrawing fluorocarbon. Further, as the hydrocarbyl polymer, is preferably employed a graft copolymer comprising a C-F bond-containing main chain and a side chain grafted thereto.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-302721

(P2001-302721A)

(43)公開日 平成13年10月31日 (2001.10.31)

(51) Int.Cl.
C 08 F 8/38
259/08
H 01 B 1/06
H 01 M 8/02
8/10

識別記号

F I
C 08 F 8/38
259/08
H 01 B 1/06
H 01 M 8/02
8/10

テマコード(参考)

4 J 0 2 6

4 J 1 0 0

A 5 G 3 0 1

P 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-121892(P2000-121892)

(22)出願日 平成12年4月24日 (2000.4.24)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(71)出願人 000000011

アイシン精機株式会社
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72)発明者 川角 昌弥

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100095669

弁理士 上野 登

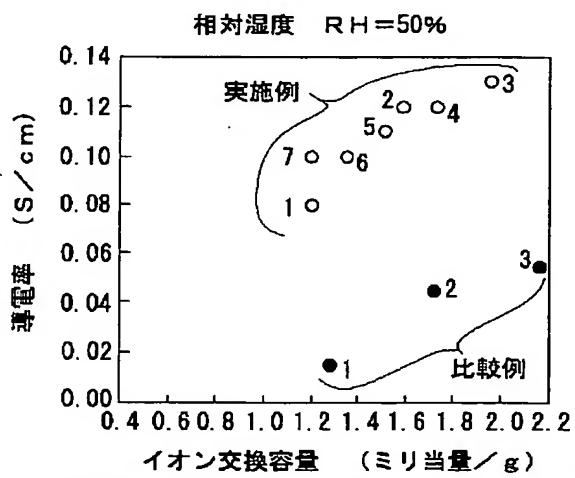
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高プロトン伝導性電解質

(57)【要約】

【課題】 実用的な強度を有しながら、高いイオン交換容量と低湿環境での十分な解離度を有した高プロトン伝導性電解質を提供すること。

【解決手段】 炭化水素系高分子に超強酸基をイオン交換容量で1.20ミリ当量/g以上導入する。前記超強酸基としては、スルホン酸基もしくはイミド基に電子吸引性のフッ素化炭素が隣接した構造を有するフッ素系スルホン酸基もしくはフッ素系スルホンイミド基を用いるのが好ましい。また、前記炭化水素系高分子としてはC-F結合を含む主鎖に側鎖をグラフトしたグラフト共重合体を用いるのが好ましい。



低湿度領域におけるイオン交換容量と導電率の関係

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素系高分子と超強酸基とからなり、前記超強酸基がイオン交換容量で1.20ミリ当量/g以上導入されていることを特徴とする高プロトン伝導性電解質。

【請求項2】前記超強酸基がフッ素系スルホン酸基もしくはフッ素系スルホニイミド基であることを特徴とする請求項1に記載の高プロトン伝導性電解質。

【請求項3】前記炭化水素系高分子が、C—F結合を含む主鎖に側鎖としてポリスチレンをグラフトしたグラフト共重合体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の高プロトン伝導性電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高プロトン伝導性電解質に関し、更に詳しくは、燃料電池、水電解、食塩電解、酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等の電解質に用いられる高プロトン伝導性電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、プロトン伝導性電解質として固体高分子電解質が知られている。この固体高分子電解質は固体高分子材料の結合鎖中にスルホン酸基やカルボン酸基等のイオン交換基を有するものであり、このイオン交換基が特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、纖維、あるいは膜状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜等、各種の用途に利用されているものである。

【0003】そうした中で、例えば、固体高分子電解質を膜状に成形した固体高分子電解質膜は固体高分子型燃料電池や水電解セル等に用いられる。中でも、固体高分子型燃料電池は、エネルギー変換効率が高く、有害物質をほとんど出さないことから、クリーンかつ高効率な動力源として注目されている。

【0004】このような固体高分子電解質膜としてはフェノールスルホン酸膜、ポリスチレンスルホン酸膜、ポリトリフルオロスチレンスルホン酸膜など種々のイオン交換膜が検討されてきたが、現在では主にナフィオン（登録商標、デュポン社製）に代表されるパーカルオロ系電解質膜が使用されている。

【0005】パーカルオロ系電解質膜はパーカルオロアルキレン鎖によってその形状が保たれているが、架橋されていないため、側鎖部にあるイオン交換基は比較的自由度が大きく、イオン化した状態では本来疎水性の強い主鎖部分と親水性基が共存した状態を形成している。このような構造を有するパーカルオロ系電解質膜は、化学的安定性が非常に高く耐久性に優れることから、過酷な条件下で使用される電解質膜として賞用されている。

【0006】また、パーカルオロ系電解質膜と同等以上

の特性を有し、しかも低成本で製造可能な固体高分子電解質膜を得るために、従来から種々の試みがなされている。例えば、特開平9-102322号公報には、C—F結合を含む炭化水素系高分子に放射線を照射して、ステレンなどをグラフトした後、スルホン化したポリスチレン系スルホン酸型グラフト膜が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、固体高分子型燃料電池の電気自動車への適用を考えた場合、冷却システムのコンパクト化や電極触媒の耐CO性の向上、高効率化を図るため、燃料電池システムの作動温度を100°C以上とすることが望まれている。このような高温の場合、水の蒸気圧が高くなるため、電池の内部圧力を現実的なレベルとすると、雰囲気相対湿度が下がり、電解質膜は低湿環境で十分なプロトン伝導性を有する必要がある。

【0008】また、システムを簡素化、また冬場の凍結の問題を避けるため、純水による外部からの加湿を無くしたいという要求があるが、加湿をなくすと生成水のみで燃料電池内部の雰囲気を湿潤状態に保たなければならなくなるため、同様に低湿環境となる。

【0009】しかしながら、一般には固体高分子型燃料電池は通常100°C以下で運転される。これはナフィオンに代表されるパーカルオロ系電解質膜は、含水することによってプロトン伝導性を持つようになるためである。そのため、膜の含水率（乾燥膜重量当たりの含水率）は極めて重要な因子であり、プロトン伝導性を発現するためには、膜を十分な含水状態に保持しなければならず、水分管理が必要となる。それ故、通常電池作動時には反応ガスへの加湿を行わなければならないが、100°C以上の高温では膜への加湿が十分とならず、プロトン伝導性が低下するといった問題が生じる。

【0010】また、パーカルオロ系電解質膜は、フッ素系スルホン酸モノマーとテトラフルオロエチレンとのランダム共重合体であり、非架橋構造であるため、高温低湿環境での導電性を確保するため、プロトン伝導性官能基であるスルホン酸基の導入量を増加させ、イオン交換容量を上げようとすると、膜の膨潤が大きくなりすぎたり、水に可溶化するため、実用強度を保ちながらイオン交換容量を1.1ミリ当量/g以上に上げることができないといった問題も生ずる。

【0011】そしてまた、ガラス転移温度近傍である120°C以上では膜中の分子運動が容易になって構造が変化し、膜がクリープするなど、高い温度・長期にわたる電解質膜としての使用にも問題が生ずる。

【0012】そして更に、上記の問題に加え、パーカルオロ系電解質膜は製造が困難で、非常に高価であるという欠点がある。そのため、パーカルオロ系電解質膜は、宇宙用あるいは軍用の固体高分子型燃料電池等、特殊な用途に用いられ、自動車用の低公害動力源としての固体

高分子型燃料電池等、民生用への応用が困難なものとなつてゐる。

【0013】このように、ナフィオン等のパーフルオロ系電解質膜では、高温での膜強度や高温低湿環境での十分な導電性を確保することができず、高温無加湿での燃料電池運転が困難であり、しかも高コスト化の問題が避けられない。

【0014】一方、特開平9-102322号公報に開示されているC-F結合を含む炭化水素系高分子に放射線を照射して、スチレンなどをグラフトした後、スルホン化したポリスチレン系スルホン酸型グラフト膜の場合、ナフィオン等のパーフルオロ系電解質膜に比べ、安価であり、実用強度を保ちながらイオン交換容量を2.0ミリ当量/g以上と極めて高くすることが可能であり、100°C以下の高湿環境では高いプロトン伝導性を発揮する。

【0015】しかしながら、高温無加湿条件での燃料電池作動など高温低湿環境においては、酸であるベンゼンスルホン酸 ($pK_a = -0.6$) の解離度が低いため、含水率の低下とともにプロトンの濃度が下がり、導電性が低下してしまうといった問題が生じ、同様に高温無加湿での燃料電池運転が困難である。

【0016】以上のように、このような高温や無加湿といった条件下で安定して作動しうる燃料電池システムを実現するためには、低湿環境下で十分な導電性を発現する電解質の実現が極めて重要な課題となるが、実用的な強度を有しながら高いイオン交換容量と低湿環境での高い解離度を両立し、高温低湿環境でも十分なプロトン伝導性を有する電解質はこれまで存在していなかった。

【0017】本発明の解決しようとする課題は、上述の問題がなく、実用的な強度を有しながら、高いイオン交換容量と低湿環境での十分な解離度を有した高プロトン伝導性電解質を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するためには、本発明に係る高プロトン伝導性電解質は、炭化水素系高分子と超強酸基とからなり、前記超強酸基がイオン交換容量で1.20ミリ当量/g以上導入されていることを要旨とするものである。

【0019】ここで、炭化水素系高分子には、C-F結合を含む主鎖に側鎖をグラフトしたグラフト共重合体を用いることが好ましい。また、導入する超強酸基には、スルホン酸基もしくはイミド基に電子吸引性のフッ素化炭素が隣接した構造を有するフッ素系スルホン酸基もしくはフッ素系スルホンイミド基を用いることが好ましい。

【0020】本発明に係る高プロトン伝導性電解質は、導入するイオン交換基が超強酸基であるので、高温低湿環境下でも他の酸基に比べ、プロトンの解離度が高く、十分な導電性を得ることができる。また、炭化水素系高

分子としてC-F結合を含む主鎖に側鎖をグラフトしたグラフト共重合体を用いた場合には、パーフルオロ系電解質膜に比べ低コストで、膜の膨潤や水への可溶化の問題が無く、十分な強度を有した膜となり、イオン交換容量を上げることができる。また、超強酸基と高イオン交換容量との相乗効果により、高い導電性を発現する。

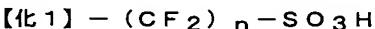
【0021】そのため、これを例えれば、固体高分子型燃料電池に用いた場合には、高温あるいは加湿器なしの低湿雰囲気下においても、安定して燃料電池システムを作動させることが可能となる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明に係る高プロトン伝導性電解質は、炭化水素系高分子と超強酸基とからなり、前記超強酸基がイオン交換容量で1.20ミリ当量/g以上導入される。

【0023】ここで、超強酸基とは、低湿環境下においても、プロトンの解離度が高いものをいう。いわゆる pK_a では-1.0以下のものが特に好ましい。具体的には、スルホン酸基もしくはイミド基に電子吸引性のフッ素化炭素が隣接した構造を有するフッ素系スルホン酸基もしくはフッ素系スルホンイミド基が好ましい。そしてより具体的には、以下の化1から化3の化学構造式で表されるものが好ましい。

【0024】

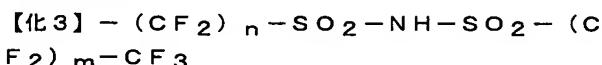


($n = 1$ 以上)

【0025】



【0026】



($n = 1$ 以上、 $m = 0$ 以上)

【0027】また、炭化水素系高分子には、これらの内の1種類の超強酸基が導入されていても良く、2種以上の超強酸基が導入されていても良い。尚、超強酸基の分子鎖の長さ等、特に限定されるものではない。

【0028】このような超強酸基は、低湿環境下においても、高いプロトン解離度を示す。これは、電子吸引性のフッ素化炭素をスルホン酸基やイミド基に隣接させることにより、スルホン酸基やイミド基中の水素原子の結合に寄与する電子が、電子吸引性の高いフッ素化炭素のフッ素原子に引き寄せられて移動し、スルホン酸基やイミド基に結合している水素原子がプロトンとして放出されやすくなるためである。

【0029】また、炭化水素系高分子に導入する超強酸基のイオン交換容量の下限は、高い導電率を得るために1.20ミリ当量/gであり、イオン交換容量が大きくなるほど、高い導電率が得られる。但し、イオン交換容量が過剰になると実用的な膜強度の維持が困難となり、

また湿潤・乾燥による膜変形が大となるため、好ましくない。具体的には5ミリ当量/g以下が好ましく、更に好ましくは3ミリ当量/g以下が好ましい。

【0030】次に、本発明に係る高プロトン伝導性電解質は、超強酸基を導入するベース材料として炭化水素系高分子を用いる。ここで、炭化水素系高分子とは、高分子鎖のいずれかにC—H結合が含まれているものをいい、C—H結合の一部がC—F結合に置換された高分子化合物も含まれる。(但し、C—H結合がすべてC—F結合に置換されているパーカルオロ高分子は除く)。このような炭化水素系高分子の高分子鎖は、直鎖状あるいは側鎖を有するものであっても良い。

【0031】そして好ましくは、炭化水素系高分子が、C—F結合を含む主鎖に側鎖をグラフトしたグラフト共重合体であることが好ましい。

【0032】このような炭化水素系高分子としては、ポリスチレンーグラフトーエチレンテトラフルオロエチレン共重合体、ポリスチレンーグラフトーポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレンーグラフトーポリフッ化ビニリデン、ポリスチレンーグラフトーへキサフルオロブロピレンテトラフルオロエチレン共重合体、ポリスチレンーグラフトーポリエチレン等が具体例として挙げられる。

【0033】もちろんグラフトするモノマーとしてステレンのかわりに、容易に超強酸基が導入可能な次の化4～6、 $CX_1X_2=CX_3-$ (X_1, X_2, X_3 はハロゲン、H、アルキル、フェニル等の中から選ばれる官能基)等と、重合可能な $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-CO-$ 、 $CH_2=CH-CO-$ 、 $CH_2=CH-COO-$ 、 $CH_2=CH-CO-NH-$ 、 $CF_2=C(F)-$ 、 $CX_1X_2=CX_3-$ (X_1, X_2, X_3 はハロゲン、H、アルキル、フェニル等の中から選ばれる官能基)などの任意の組み合わせであってもよい。

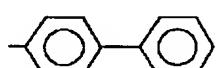
【0034】

【化4】



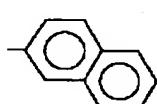
【0035】

【化5】



【0036】

【化6】

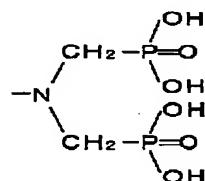


【0037】また、それぞれαモノマーの共重合体であ

ってもよく、更には超強酸基が導入できないモノマーとの組み合わせであってもよい。もちろん、予め超強酸基を導入したモノマーをグラフトしても構わない。また、耐酸化性などが強く要求される場合は、ホスホン酸基や、次の化7などの金属イオンキレート性の官能基を一部含んだものが好適である。

【0038】

【化7】



【0039】中でも、C—F結合を含む主鎖にポリスチレンをグラフトしたグラフト共重合体は、ポリスチレンがその化学構造中にベンゼン環を有するため、超強酸基の導入が容易になり、特に好適に用いることができる。

【0040】なお、グラフトする側鎖の量は、その種類に応じて、また、導入する超強酸基のイオン交換容量が最適な値になるように、最適な量を適宜調整すれば良い。

【0041】本発明に係る高プロトン伝導性電解質は、導入するイオン交換基が超強酸基であるので、高湿環境下では勿論のこと、高温低湿環境下においても他の酸基に比べ、プロトンの解離度が高く、十分な導電率を確保することができる。

【0042】また、炭化水素系高分子として、C—F結合を含む主鎖に側鎖をグラフトしたグラフト共重合体を用いた場合には、主鎖の結晶性の高い幹ドメインの存在により、十分に電解質の強度が保たれ、パーカルオロ系電解質膜に比べより低コストで、膜の膨潤が大きくなりすぎたり、水に可溶化するといった問題が無く、実用的な強度を保ちながら、イオン交換容量を上げることが可能となる。また、超強酸基と高イオン交換容量との相乗効果により、高い導電性を発現する。

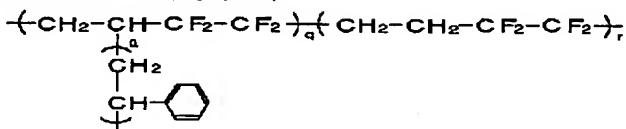
【0043】このようにして得られる高プロトン伝導性電解質を例えば、固体高分子型燃料電池の固体高分子電解質膜として使用した場合、強度と高温低湿度環境下での導電率に優れるため、システム作動温度の向上ならびに加湿器レスが可能となる。この結果、燃料電池システムのコンパクト化、電極触媒の耐CO性の向上、耐凍結防止化などが実現できるようになる。

【0044】

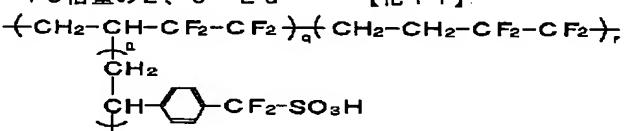
【実施例】本発明は、低温環境下で十分な導電率を付与するため、実用強度を有しながら高いイオン交換容量を有する炭化水素系高分子に、低温環境でも解離度の高い超強酸基を導入したものである。以下に本発明の好適な実施例を表及び図面を参照して詳細に説明する。

【0045】(実施例1)

(ベースグラフト膜の合成) 初めに、以下の手順に従い、ベースグラフト膜を作製した。すなわち、グラフトするC—F結合を含む高分子膜として、厚さ17μmのエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体膜(ETFE膜)をそのまま用い、50mm×50mmの正方形状に切り出し、アルゴン雰囲気中でその膜を薄手のビニール袋に入れて密閉した後、5kGyの電子線を照射した。次いで3方コックを取り付けたセパラブルフラスコ中に減圧蒸留したスチレンモノマならびに電子線照射したETFE膜を入れ、密閉した後、窒素を導入してバーリングし、溶存酸素の脱気を行った。その後、60°Cの水浴に浸漬し、10時間反応させることによりポリスチレングラフト鎖を導入した。このように得られた膜をクロロホルムで2回洗浄し、さらに大量のクロロホルム中に浸漬して、非グラフト成分(未反応モノマ及びホモポ



【0049】(超強酸基の導入) 次に得られたベースグラフト膜を、二硫化炭素、クロロメチルメチルエーテル、塩化亜鉛の溶液に室温で浸漬し、72時間溶液を攪拌することにより、膜中のスチレン環にクロロメチル基を導入した。その後、得られた膜はエタノールにより洗浄・乾燥を行った。この膜を当量のNa₂SO₃を含むアセトン/水(5:3)混合溶媒で環流処理し、スルホネート化し、更にPOCl₃のスルホラン/アセトニトリル混合溶媒中で60°Cで反応させた後、1.1倍量のネオペンチルアルコール、1.15倍量の2,6-Lu



【0051】(イオン交換容量の測定) 次にイオン交換容量の測定を行った。すなわち、上記手法により得られた実施例1の超強酸膜を100°Cで一晩真空乾燥し、膜の乾燥重量の測定を行った。次いで、2N NaCl水溶液中に50°Cで約10分間浸漬した。その後、NaCl水溶液中に放出された水素イオン量を0.1N NaOH水溶液を用いて中和滴定し、以下の数1式により膜のイオン交換容量を求めた。

【0052】

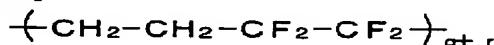
【数1】 [イオン交換容量、当量/g] = 0.1 × [中和に要した0.1N NaOH水溶液、l] / [膜の乾燥重量、g]

【0053】(導電率の測定) 次に導電率の測定を行った。すなわち、100°C湿度コントロール下で実施例1の超強酸膜の膜抵抗を2端子交流(1kHz)により測

リステン)を抽出除去し、真空乾燥してベースグラフト膜を得た。化8にETFE膜、化9にスチレンモノマ、化10にベースグラフト膜の構造式を示す。

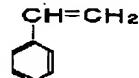
【0046】

【化8】



【0047】

【化9】



【0048】

【化10】

tidine、THF中で処理して、アルキルエステル化を行った。ここで-78°Cでt-ブチルリチウム液中に浸漬し、1.2倍量のNFSiを加え、フッ素化した。最後に1.1倍量のLiBr/ブタノン溶液中で環流して、加水分解し、6N塩酸中に浸漬して、フッ素系スルホン化グラフト膜を合成した。この超強酸膜を実施例1とし、その構造式を化11に示す(化11は後述する実施例2、実施例3、比較例4の構造式もある)。

【0050】

【化11】

定を行った。ここで、測定は低湿度側から高湿度側の順で行い(相対湿度RH=50%→100%の順)、各条件で安定するまで30分から1時間以上保持した後の値を記録した。そして、以下の数2式により導電率を算出した。ここで、膜の寸法は、乾燥した状態のものを用いた。

【0054】

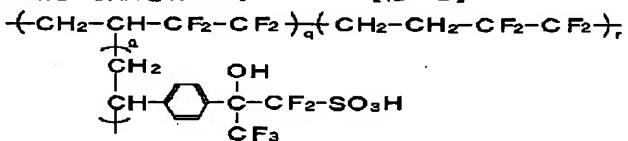
【数2】 [導電率、S/cm] = [実測抵抗、Ω] × [電導断面積、cm²] / [電極間距離、cm]

【0055】(膜の実用強度評価) 次に電極/膜接合体作製時の膜の破れや割れに基づくガスの差圧リークの有無により、実施例1の超強酸膜の実用強度評価を行った。ここで、電極(表面に白金担持カーボン(0.4mg Pt/cm²)とナフィオン溶液からなるインクを塗布・乾燥したE-Tek製ELATガス拡散電極)と電

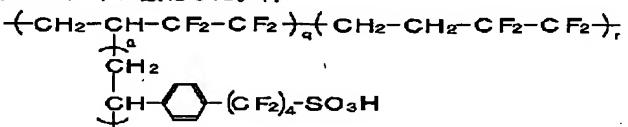
解質は、型に入れてホットプレス（120°C、50kg/cm²、15分）により接合した。この時、差圧リークしたものを×、リークの全く無かったものを○、繰り返しによりときどきリークするものを△として評価した。

【0056】（燃料電池ドライ定常運転評価）次に燃料電池ドライ定常運転による評価を行った。すなわち、電極面積=13cm²のセルを用いてセル温度80°C、両極室温加湿のドライ条件で、0.5A/cm²の電流密度を維持しながら、その電圧の安定性を調べた。

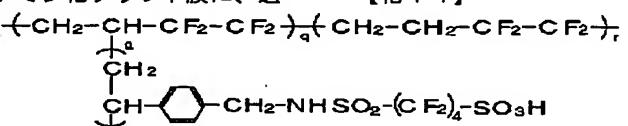
【0057】（実施例2）電子照射線量を10kGyとした以外は、実施例1と同様の手順に従い、フッ素系スルホン化グラフト膜を合成し、得られた実施例2の超強酸膜について実施例1と同様の測定・評価を行った。



【0061】（実施例5）実施例1の途中工程で得られるベースグラフト膜にフッ素系スルホン酸基を導入した。すなわち、化10で表されるベースグラフト膜をNa₂SO₄、オクタフルオロブタンジヨージドを含むアセトニトリルなどの極性溶媒中に浸漬し、得られた膜を過酸化水素水で処理し、その後6N塩酸中で処理することにより、オクタフルオロブチルスルホン酸化した。得



【0063】（実施例6）実施例1の途中工程で得られるベースグラフト膜にフッ素系スルホンイミド基を導入した。すなわち、ベースグラフト膜を、二硫化炭素、クロロメチルメチルエーテル、塩化亜鉛の溶液に室温で浸漬し、72時間溶液を攪拌することにより、膜中のスチレン環にクロロメチル基を導入した後、アンモニアで処理して、アミン化した。このアミン化グラフト膜に、過



【0065】（実施例7）実施例6の途中工程で得られるアミン化グラフト膜に、過剰量の末端スルホニルフルオロライド基を有するイミド化合物 (FSO₂-(CF₂)₄-SO₂-NH-SO₂-CF₃) を作用させて、超強酸膜を合成した。得られた超強酸膜を実施例7

【0058】（実施例3）電子照射線量を30kGyとした以外は、実施例1と同様の手順に従い、フッ素系スルホン化グラフト膜を合成し、得られた実施例3の超強酸膜について実施例1と同様の測定・評価を行った。

【0059】（実施例4）実施例1の途中工程で得られるベースグラフト膜に一段階でフッ素系スルホン酸基を導入した。すなわち、化10で表されるベースグラフト膜を2-ケトペントフルオロプロパンスルホン酸中に2日間浸漬し、フッ素系スルホン酸化した。得られた膜はエタノールで洗浄し、乾燥を行った。このように合成した超強酸膜を実施例4とし、実施例1と同様の測定・評価を行った。この実施例4の構造式を化12に示す。

【0060】

【化12】

られた膜はエタノールで洗浄し、乾燥を行った。このようにして合成した超強酸膜を実施例5とし、実施例1と同様の測定・評価を行った。この実施例5の構造式を化13に示す。

【0062】

【化13】

剰量の両末端スルホニルフルオロライド基を有するペルオロブタン (FSO₂-(CF₂)₄-SO₂F) を作用させて、超強酸膜を合成した。得られた超強酸膜を実施例6とし、実施例1と同様の測定・評価を行った。この実施例6の構造式を化14に示す。

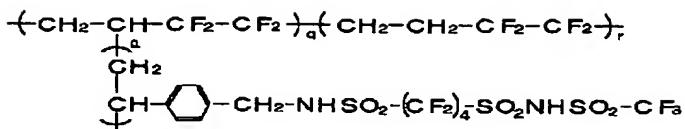
【0064】

【化14】

とし、実施例1と同様の測定・評価を行った。この実施例7の構造式を化15に示す。

【0066】

【化15】

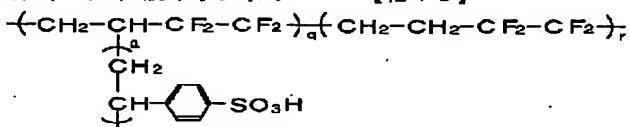


【0067】(比較例1~3)実施例1~3の途中工程で得られるベースグラフト膜、すなわち、電子線をそれぞれ5kGy、10kGy、30kGy照射したベースグラフト膜をセパラブルフラスコ中に入れ、1、1、2、2-テトラクロロエタン(TCE)150mlを加えた。その後、クロロスルホン酸50mlのTCE(100ml)溶液を加え、攪拌しながら室温で1時間、90°Cで約4時間保持した。得られた各ベースグラフト膜は、(1)TCE、(2)脱イオン水、(3)エタノール(残存TCEを除去するため)、(4)脱イオン水の

順に浸漬し、洗浄した。次に2N KOH水溶液中に80~85°C、約30分浸漬処理した後、脱イオン水で洗浄を行った。更に1N H₂SO₄水溶液に75~95°C、約30分間浸漬し、脱イオン水で十分洗浄して、スルホン化膜とした。得られた各スルホン化膜を比較例1、比較例2、比較例3とし、実施例1と同様の測定・評価を行った。これら比較例1~3の構造式を化16に示す。

【0068】

【化16】



【0069】(比較例4)ベースグラフト膜合成時の電子照射線量を1kGyとした以外は、実施例1と同様の手順に従い、フッ素系スルホン化グラフト膜を合成し、得られた膜を比較例4とし、実施例1と同様の測定・評価を行った。

【0070】(比較例5)テトラフルオロエチレンとスルホニルフルオライド基を有するパーフルオロビニルエーテルのランダム共重合体加水分解物であるナフィオン111を比較例5とし、実施例1と同様の測定・評価を行った。

【0071】(比較例6、7)比較例5とイオン交換容

量が異なる以外は、比較例5と同様の膜をそれぞれ比較例6、比較例7とし、実施例1と同様の測定・評価を行った。

【0072】以上のように作製した各膜の試験条件と測定・評価結果についての一覧表を表1に示す。また、図1は高湿度領域(相対湿度RH=100%)におけるイオン交換容量と導電率の関係、図2は低湿度領域(相対湿度RH=50%)におけるイオン交換容量と導電率の関係を比較例との対比において示した図である。

【0073】

【表1】

	酸基の種類	膜厚 (mm)	イオン 交換量 (ミリ当量/g)	膜の 強度評価	導電率 (S/cm) RH=100%	導電率 (S/cm) RH=50%
実施例1	Ph-CF ₂ -SO ₃ H	0.023	1.2	○	0.18	0.08
実施例2	Ph-CF ₂ -SO ₃ H	0.029	1.59	○	0.29	0.12
実施例3	Ph-CF ₂ -SO ₃ H	0.028	1.96	○	0.36	0.13
実施例4	Ph-C(CF ₃)(OH)-CF ₂ -SO ₃ H	0.033	1.73	○	0.32	0.12
実施例5	Ph-(CF ₂) ₄ -SO ₃ H	0.035	1.51	○	0.27	0.11
実施例6	Ph-CH ₂ -NH-SO ₂ -(CF ₂) ₄ -SO ₃ H	0.038	1.35	○	0.24	0.1
実施例7	Ph-CH ₂ -NH-SO ₂ -(CF ₂) ₄ -SO ₂ -NH-SO ₂ -CF ₃	0.04	1.2	○	0.23	0.1
比較例1	Ph-SO ₃ H	0.023	1.28	○	0.13	0.015
比較例2	Ph-SO ₃ H	0.029	1.72	○	0.25	0.045
比較例3	Ph-SO ₃ H	0.033	2.17	○	0.31	0.054
比較例4	Ph-CF ₂ -SO ₃ H	0.021	0.98	○	0.15	0.048
比較例5	Rf-SO ₃ H	0.033	0.96	○	0.23	0.054
比較例6	Rf-SO ₃ H	0.029	1.05	△	0.25	0.074
比較例7	Rf-SO ₃ H	0.033	1.21	×	0.29	0.1

Phはフェニレン基、Rfはパーフルオロアルキレン基を表す

【0074】表1より、エチレン-テトラフルオロエチ

レン共重合体膜(ETFE膜)にポリスチレンをグラフ

トしたベースグラフト膜に各種超強酸基を導入した実施例1～7、ベンゼンスルホン酸基を導入した比較例1～3のグラフト膜は、イオン交換容量が高いにもかかわらず、そのETFE主鎖の高結晶性と相分離構造のため、比較的高い膜強度を有しており、膜の破れや割れに基づくガスの差圧リークの問題はいずれも発生しなかった。

【0075】また、比較例1～3のグラフト膜は、図1、2における高温（相対湿度RH=100%）と低温（相対湿度RH=50%）における導電率を比較してみると、イオン交換容量が1.2ミリ当量/g以上と高いため、高湿時の導電率は0.13～0.31S/cmと比較的高いものの、低温時での導電率は0.054S/cm以下で、高湿時の1/5～1/6と著しく低下した。

【0076】これは、比較例1～3のグラフト膜は、低湿時において、酸であるベンゼンスルホン酸の解離度が低いため、膜中の含水率の低下とともにプロトンの濃度が下がり、導電性が低下してしまったためと考えられる。このため、これらの膜を用いた燃料電池をドライ条件、0.5A/cm²の電流密度で定常運転を試みたが、運転を維持するのが困難であった。

【0077】一方、実施例1～7の超強酸基を導入したグラフト膜は、図2から分かるように、相対湿度RH=50%の低湿環境下においても、導電率が比較的高く、0.08～0.13S/cmを示し、ドライ条件下においても燃料電池を安定に作動させることができた。

【0078】これは、電解質膜を、ETFE主鎖にポリスチレンをグラフトしたグラフト膜したことにより、結晶性の高い幹ドメインの存在により十分強度が保たれ、イオン交換容量を高くすることができたことに加え、導入した酸基が、スルホン酸基やイミド基に電子吸引性のフッ素化炭素が隣接したフッ素系スルホン酸基やフッ素系スルホン酸イミド基といった超強酸基であるため、低湿環境下においてもプロトンの解離度が高く、導電率が高くなつたためである。

【0079】また、導入した超強酸基の種類が同じで、イオン交換容量が異なる実施例1～3と比較例4とを比較した場合、比較例4はイオン交換容量が0.98ミリ当量/gと少ないため、低湿環境における導電率は0.048S/cmと低い値を示した。このことより、導入する超強酸基のイオン交換容量が最適な値になるように、側鎖にグラフトする側鎖の量を適宜調整すれば良いことが分かる。

【0080】他方、比較例6、7のパーフルオロ系電解質膜は、超強酸基を有しているが、その膜構造はランダム共重合体であり、イオン交換容量が高いことから結晶性が低下している。このため表1に示すように、十分な膜強度が無く、ガスのクロスリークが発生した。

【0081】しかしながら比較例5のように、イオン交

換容量を低くすることにより、膜が高結晶化・高強度化し、ガスのリークの発生を抑制することができるようになった。この場合はもともとのイオン交換容量が低いため、絶対的な導電率が0.05S/cmと低く、低湿環境での導電率が不十分であった。このため、これらの膜を用いた燃料電池をドライ条件において定常運転を試みたが、安定に作動させることができなかった。

【0082】本発明は、上記実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能であることは勿論である。例えば、上記実施例では炭化水素系高分子として、ポリスチレンーグラフトーエチレンテトラフルオロエチレン共重合体を用いた例を示したが、上述したようにそれ以外のものを適用できるものである。

【0083】また、導入する超強酸基として、上記実施例1～3においては化1において、n=1の場合を、また、実施例5、6においてはn=4の場合を示したが、それ以外に適宜選択可能なものである。また、実施例7においては化3において、n=4、m=0の場合を示したが、それ以外に適宜選択可能なものである。

【0084】また、側鎖をグラフトする際に照射する電子線量についても、導入する超強酸基のイオン交換容量が1.20ミリ当量/g以上になるよう適宜調整できるものであり、さらに本発明の高プロトン伝導性電解質の作成方法等は、上記実施例に限られるものではなく、各種の手法が用いられるものである。

【0085】

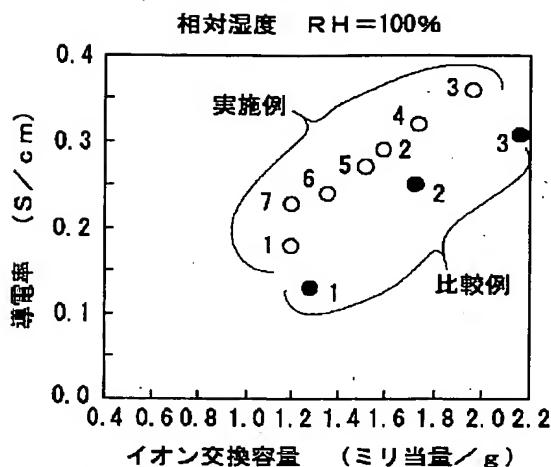
【発明の効果】本発明の高プロトン伝導性電解質によれば、イオン交換基として超強酸基を用いたので、低湿環境においても、プロトンの解離度が高く、十分なプロトン伝導性を確保できる。また、炭化水素系高分子として、C—F結合を含む主鎖にポリスチレンをグラフトしたグラフト共重合体を用いることにより、実用的な強度を保ちながら、イオン交換容量を高くすることが可能である。そのため、この電解質を例えば、固体高分子型燃料電池の固体高分子電解質膜に好適に用いた場合、低湿環境下においても安定して発電することができるようになり、燃料電池の無加湿・高温作動、それによるコンパクト化、耐凍結性の付与、高効率化等を実現できるようになり、本発明の産業への寄与は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例である各種超強酸基を導入したグラフト膜について、高湿度領域（相対湿度RH=100%）におけるイオン交換容量と導電率の関係を比較例との対比において示した図である。

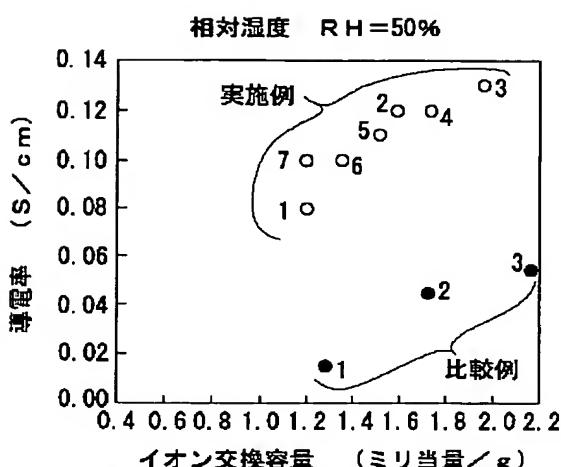
【図2】本発明の実施例である各種超強酸基を導入したグラフト膜について、低湿度領域（相対湿度RH=50%）におけるイオン交換容量と導電率の関係を比較例との対比において示した図である。

【図1】



高湿度領域におけるイオン交換容量と導電率の関係

【図2】



低湿度領域におけるイオン交換容量と導電率の関係

フロントページの続き

(72)発明者 森本 友
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 長谷川 直樹
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 神谷 厚志
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 山田 千秋
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

(72)発明者 加藤 充明
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

(72)発明者 明壁 道夫
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

Fターム(参考) 4J026 AA12 AA26 BA05 BB01 CA09
DB05 GA08 GA10
4J100 BA56H BA59H BB12H BB18H
HA61 HB53 HB61 HC13 HG09
JA15 JA43
5G301 CA30 CD01
5H026 AA06 CX05 EE18 EE19